

JP50059282

DS

Publication Title:

No title available

Abstract:

Abstract not available for JP50059282 Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

Courtesy of <http://v3.espacenet.com>



①9 日本国特許庁 公開特許公報

(2,000円)

昭和48年9月27日

特許庁長官 斎藤英雄 殿

1 発明の名称 ナノカ セリウム触媒の製造法
酸化セリウム触媒の製造法

2 発明者
住 所 神奈川県川崎市高津区鶴沼1丁目16番3号
氏 名 松 平 繁 二

(ほか 3 名)

3 特許出願人
住 所 東京都千代田区丸の内二丁目5番2号
氏 名 (596) 三菱化成工業株式会社
代表取締役 篠 島 秀 雄

4 代 理 人 〒100
住 所 東京都千代田区丸の内二丁目5番2号 三菱化成工業株式会社内
氏 名 (5881) 弁 理 士 木 邑 林

(ほか 2 名)

5 添付書類の目録

(1) 明細書 1 通 (2) 委任状 1 通 (3) 願書副本 1 通

明 細 書

1 発明の名称

酸化セリウム触媒の製造法

2 特許請求の範囲

セリウム塩の水溶液を担体に含浸させ、ついで焼成することにより酸化セリウム触媒を製造する方法において、セリウム塩水溶液を含浸させるに先立って、あらかじめ担体を酸で洗浄処理することを特徴とする酸化セリウム触媒の製造法。

3 発明の詳細な説明

本発明は、酸化セリウム触媒の製造法に係るものである。詳しくは、各種廃ガス中に含まれるNOおよびNO₂（以下これらをNO_xと略称する）等の窒素酸化物を、アンモニアの存在下、還元分解するのに適した酸化セリウム触媒の製造法の改良に関するものである。

NO_xは、人体に害をおよぼし、直接体内に吸収された場合、体内の機能を低下させる等の害があり、また最近オキシダントと呼ばれる光化

①特開昭 50-59282

④3公開日 昭50.(1975) 5.22

②1特願昭 48-108803

②2出願日 昭48.(1973) 9.27

審査請求 未請求 (全5頁)

庁内整理番号 6335 41

6514 4A

6415 4A

⑤2日本分類

13(1)G11

13(7)A11

14 D12

⑥1 Int.Cl²

B01J 23/10

B01D 53/34

C01B 21/02

学スモッグの原因ともなっているので、NO_xの除去法の確立が強く要求される。特に、NO_xの主な発生源である発電所、硝酸プラント、自動車等よりの廃ガス中のNO_xを除去することは、公害防止上、緊急に解決を要する問題となつて

いる。
従来、廃ガス中のNO_xを除去するために種々な方法が行なわれており、なかでもアンモニアを還元剤とする還元分解法は、NOおよびO₂が比較的高濃度の場合にも有効な処理法である。この方法の実施上、有効な触媒の一つとして、酸化セリウム触媒が挙げられるが、常法に従つて、セリウム塩水溶液を担体に含浸後焼成して得られる酸化セリウム触媒を用い、アンモニアの共存下で、NO_x含有ガスの還元分解を行う場合、活性において必ずしも、充分満足しうるものではなく、また、最適温度範囲に限界がある。

本発明は、上記の欠点のない触媒を製造するため、鋭意検討を重ねた結果、達成されたもので、その要旨は、セリウム塩の水溶液を担体に

含浸させ、ついで焼成することにより酸化セリウム触媒を製造する方法において、セリウム塩の水溶液を含浸させるに先立つて、あらかじめ担体を酸で洗浄処理することを特徴とする酸化セリウム触媒の製造法にある。

本発明で使用される担体としては、アルミナ、シリカ、シリカーアルミナ、ケイソウ土などが挙げられ、その他ジルコニア、チタニア、ムライトなども使用される。担体の形状は、任意で例えば、球状、ペレット、ハネカム状などのいずれでもよい。

担体の酸による洗浄処理は、上記担体を例えば、硫酸、硝酸、塩酸のような、無機酸、または、酢酸のような有機酸またはその水溶液と接触させることにより実施される。例えば、上記の酸溶液中に担体を浸漬し、 $0 \sim 100^\circ\text{C}$ 、好ましくは $20 \sim 60^\circ\text{C}$ の温度で $1 \sim 5$ 時間程度処理すればよい。この場合に使用する酸溶液の濃度および温度によつて洗浄時間を適宜選定することができる。

$1000 \sim 150,000 \text{ hr}^{-1}$ 、好ましくは、 $20,000 \sim 100,000 \text{ hr}^{-1}$ 、温度 $200 \sim 650^\circ\text{C}$ とくに $300 \sim 550^\circ\text{C}$ で流通させるのが効果的であり、還元分解生成物としては、窒素と水が大部分である。アンモニアの使用量は、 NO_x とのモル比で計算される理論量以上、例えば、 NO_x に対してアンモニアを 1.5 モル倍程度存在させると好結果が得られる。

本発明によつて製造された触媒を使用して、アンモニアの存在下で NO_x を還元分解した場合、常法により調製した触媒を使用した場合に比し、活性が優れ、とくに広範囲の温度範囲において活性が大きい利点がある。

すなわち、本発明の触媒は、温度の変動を生じないので実用上極めて有利である。

実施例1

γ-アルミナ担体 15 ml を濃塩酸中に浸漬し室温で1時間放置した。その後、塩酸を除き、 50°C で1時間水洗し、 100°C で3時間乾燥した。

このようにして、酸で洗浄処理した担体は、水洗乾燥した後、常法に従い、セリウム触媒を担持させる。例えば、まず、上述の処理を施した担体をセリウム塩の水溶液中に浸漬するか、あるいは、担体にセリウム塩の水溶液を撒布するなどの方法によつて含浸させる。

セリウム塩としては、例えば、硝酸セリウム、塩化セリウム、硫酸セリウム、硝酸アンモニウムなどの1種または2種以上の混合物が挙げられ、水に溶解して使用される。セリウム触媒の担持量は、通常、 CeO_2 に換算して、総触媒量（触媒および担体の合計量）の $0.1 \sim 50$ 重量％、好ましくは $1 \sim 20$ 重量％程度が効果的である。

含浸処理した担体は、ついで空気または窒素気流中で徐々に昇温して乾燥し、最終的に $400 \sim 700^\circ\text{C}$ の温度に焼成することにより、目的と酸化セリウム担持触媒が得られる。

本発明によつて製造された触媒を使用して、廃ガス中の NO_x を還元分解するには、廃ガスおよびアンモニアガスの混合ガスを空間速度

上記処理後の担体を、硝酸第1セリウム 15.2 g を含む水溶液 15 ml 中に3時間含浸処理し、乾燥後、 250°C 、ついで 350°C で各1時間熱処理し、さらに 550°C で3時間窒素気流中で焼成し、最終的に 10 重量％酸化セリウム担持γ-アルミナ触媒を得た。

この触媒 7.33 g に、酸素濃度 10 容量％、 NO_x 2000 ppm (NO_2 300 ppm) および NH_3 3000 ppm を含有するガスを、ガス流速 200 L/hr 即ち空間速度 $20,000 \text{ hr}^{-1}$ で所定の温度で流通し、触媒の活性試験を行った。

生成ガス中の

NOx は島津製CLM201型化学発光式 NO_x メータで測定した。さらに、活性は、 NO_x の濃度をアンモニア添加前後に測定し、その差異から NO_x 分解率を次式によつて求めた。

$$\text{NO}_x \text{ 分解率 (\%)} = \frac{(\text{NO}_x(\text{入口}) - \text{NO}_x(\text{出口}))}{\text{NO}_x(\text{入口})} \times 100$$

この活性試験を種々の温度において行つたところ第1表の結果を得た。

第1表

反応温度(℃)	NOx除去率(%)
260	38.0
310	61.5
360	80.5
460	91.5
540	88.0

実施例2

γ-アルミナ担体1.5mlを、10%硫酸水溶液中で50℃、2時間洗浄を行なつた。洗浄液戸別後、50℃、1時間水洗した後、100℃で3時間乾燥した。次に、酸洗処理後のγ-アルミナ1.5mlを硝酸第1セリウム10.024gを溶解して得た水溶液1.5ml中に3時間含浸させ、実施例1と同様の方法で焼成し、最終的に10重量%酸化セリウム担持γ-アルミナ触媒を得た。

10%酸化セリウム担持γ-アルミナ触媒を得た。

この触媒6.77gを使用して実施例1と同様に種々の温度においてNOxの還元除去を行つたところ第3表の通りの結果を得た。

第3表

反応温度(℃)	NOxの除去率(%)
260	43.0
320	67.5
380	82.3
460	87.3
520	84.3

実施例4

γ-アルミナ担体1.5mlを、10%酢酸水溶液中で50℃、2時間洗浄を行なつた。洗浄液戸別後、50℃、1時間水洗した後、100℃で3時間乾燥した。次に、酸洗処理後のアルミナ1.5mlを硝酸第1セリウム9.599gを溶解して得た水溶液1.5mlに3時間含浸させ、実施例1

この触媒6.15gを使用して実施例1と同様に種々の温度においてNOxの還元除去を行なつたところ第2表の通りの結果を得た。

第2表

反応温度(℃)	NOxの除去率(%)
250	53.3
310	83.3
360	93.8
440	95.3
510	93.5

実施例3

γ-アルミナ担体1.5mlを、10%硝酸水溶液中で50℃、2時間洗浄を行なつた。洗浄液戸別後、50℃、1時間水洗した後、100℃で3時間乾燥した。次に、酸洗処理後のアルミナ1.5mlを硝酸第1セリウム9.599gを溶解して得た水溶液1.5mlに3時間含浸させ、実施例1と同様の方法で焼成し、最終的に、10重量

と同様の方法で焼成し、最終的に10重量%酸化セリウム担持γ-アルミナ触媒を得た。

この触媒7.11gを使用して、実施例1と同様に種々の温度においてNOxの還元除去を行なつたところ第4表の通りの結果を得た。

第4表

反応温度(℃)	NOx除去率(%)
250	37.0
310	61.8
390	84.3
500	90.8
550	87.3

実施例5

α-アルミナ担体1.5mlを、10%硫酸水溶液中で50℃、2時間洗浄を行なつた。洗浄液戸別後、50℃、1時間水洗した後、100℃で3時間乾燥した。次に、酸洗処理後のα-アルミナ1.5mlを硝酸第1セリウム7.47gを溶

解した水溶液 / 5 ml に 3 時間含浸させ、実施例 / と同様の方法で焼成し、最終的に / 0 重量% 酸化セリウム担持 α -アルミナ触媒を得た。

この触媒 / 1.43 g を使用して実施例 / と同様に種々の温度において NOx の還元除去を行なったところ第 5 表の通りの結果を得た。

第 5 表

反応温度 (°C)	NOx 除去率 (%)
210	42.8
250	58.5
310	70.5
380	74.8
420	71.0

比較例 /

実施例 / で用いたのと同じ α -アルミナ担体 / 5 ml を、酸洗浄を行わずに、硝酸第 / セリウム / 5.2 / g を溶解して得た水溶液 / 5 ml に 3 時間含浸させ、実施例 / と同様の方法で焼成

セリウム担持ケイソウ土触媒を得た。

この触媒 3.68 g を使用して、実施例 / と同様に種々の温度において NOx の還元除去を行なったところ第 6 表の通りの結果を得た。

第 6 表

反応温度 (°C)	NOx 除去率 (%)
230	49.0
270	68.5
330	87.0
430	93.8
510	93.0

比較例 2

実施例 6 で用いたのと同じケイソウ土担体 / 5 ml を、酸洗浄を行わずに、硝酸第 / セリウム / 0.024 g を溶解して得た水溶液 / 5 ml に 3 時間含浸させ、実施例 6 と同様の方法で焼成し、最終的に / 0 重量% 酸化セリウム担持ケイソウ土触媒を得た。

し、最終的に / 0 重量% 酸化セリウム担持 α -アルミナ触媒を得た。

この触媒 / 1.74 g を使用して実施例 / と同様に種々の温度において NOx の還元除去を行なったところ第 8 表の通りの結果を得た。

第 8 表

反応温度 (°C)	NOx 除去率 (%)
230	32.3
290	52.5
320	44.5

実施例 6

ケイソウ土 / 5 ml を、/ 0 % 硫酸水溶液中で 50 °C、2 時間洗浄を行なった。洗浄液分別後、50 °C、1 時間水洗した後、/ 00 °C で 3 時間乾燥した。次に、酸処理後のケイソウ土 / 5 ml を、硝酸第 / セリウム 3.74 g を溶解して得た水溶液 / 5 ml に 3 時間含浸させ、実施例 / と同様の方法で焼成し、最終的に / 0 重量% 酸化

この触媒 3.03 g を使用して実施例 6 と同様に種々の温度において NOx の還元除去を行なったところ第 9 表の通りの結果を得た。

第 9 表

反応温度 (°C)	NOx 除去率 (%)
260	40
315	51
335	43

実施例 7

シリカ-アルミナ担体 / 5 ml を、/ 0 % 硫酸水溶液中で、50 °C、2 時間洗浄を行なった。洗浄液分別後、50 °C、1 時間水洗した後、/ 00 °C で 3 時間乾燥した。次に、酸処理後のシリカ-アルミナ / 5 ml を硝酸第 / セリウム 7.1 / g を溶解して得た水溶液 / 5 ml に 3 時間含浸させ、実施例 / と同様の方法で焼成し、最終的に / 0 重量% 酸化セリウム担持シリカ-アルミナ触媒を得た。

この触媒 5.63g を使用して実施例 1 と同様
に種々の温度において NOx の還元除去を行なつ
たところ第 7 表の通りの結果を得た。

第 7 表

反応温度 (°C)	NOx 除去率 (%)
260	57.5
320	77.5
400	85.5
450	83.0

比較例 3

実施例 7 で用いたのと同じシリカーアルミナ
担体 5 ml を、酸洗処理を行なわずに、硝酸第
1 セリウム 7.1 / g を溶解して得た水溶液 5
ml に 3 時間含浸させ、実施例 7 と同様の方法で
焼成し、最終的に 10 重量% 酸化セリウム担持
シリカーアルミナ触媒を得た。

この触媒 6.82g を使用して実施例 7 と同様
に種々の温度において NOx の還元除去を行なつ

たところ第 10 表の通りの結果を得た。

第 10 表

反応温度 (°C)	NOx 除去率 (%)
240	32.3
305	56.2
325	51.5

出 願 人 三菱化成工業株式会社
代 理 人 弁理士 木 邑 林
ほか 2 名

6 前記以外の代理人及び発明者

(1) 代 理 人

住 所 東京都千代田区丸の内二丁目5番2号 三菱化成工業株式会社内
氏 名 (6806) 弁理士 長 谷 川 一
住 所 全 上
氏 名 (7060) 弁理士 横 倉 康 男

(2) 発 明 者

住 所 神奈川県横浜市緑区桜台3番地
氏 名 桜 田 光
住 所 神奈川県川崎市高津区鶴沼2丁目13番17号
氏 名 小 沼 和 彦
住 所 神奈川県川崎市多摩区登戸3031番地
氏 名 藤 井 伸 一